

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-313970

(43)Date of publication of application : 14.11.2000

(51)Int.CI.

C23C 24/04

(21)Application number : 11-123043

(71)Applicant : FUJI SEISAKUSHO:KK

(22)Date of filing : 28.04.1999

(72)Inventor : MASE KEIJI
KANDA SHINJI

(54) FORMATION OF CERAMIC THIN FILM LAYER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming a thin film layer capable of safely and continuously working a substrate by a simple process, and by which a thin ceramic layer of <10 μ m is formed.

SOLUTION: The hyperfine powder with <100 nm particle size of ceramic, e.g. of metallic oxide, metallic nitride, metallic carbide, metallic boride, metallic sulfide or the like is jetted as a mixed fluid with compressed gas of ≥20 m/sec wind velocity, by which a ceramic thin film layer of <10 μ m film thickness is formed on the surface of metal, ceramic, glass, a silicon wafer, crystal, a compd. semiconductor, plastic or the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

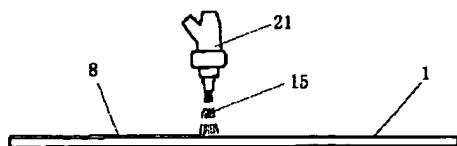
[Claim(s)]

[Claim 1] The particle size of ceramics, such as a metallic oxide, a metal nitride, metal carbide, a metal boride, and metallic sulfide, is 100nm. A wind speed is 20m/sec about the following superfines ends. The formation technique of the ceramic thin film layer characterized by a thickness making the aforementioned ceramic adhere to front faces, such as a metal, a ceramic, glass, a silicon wafer, a crystal, a compound semiconductor, and plastics, by 10 micrometers or less by injecting as interflow field with the above compression gas.

[Translation done.]

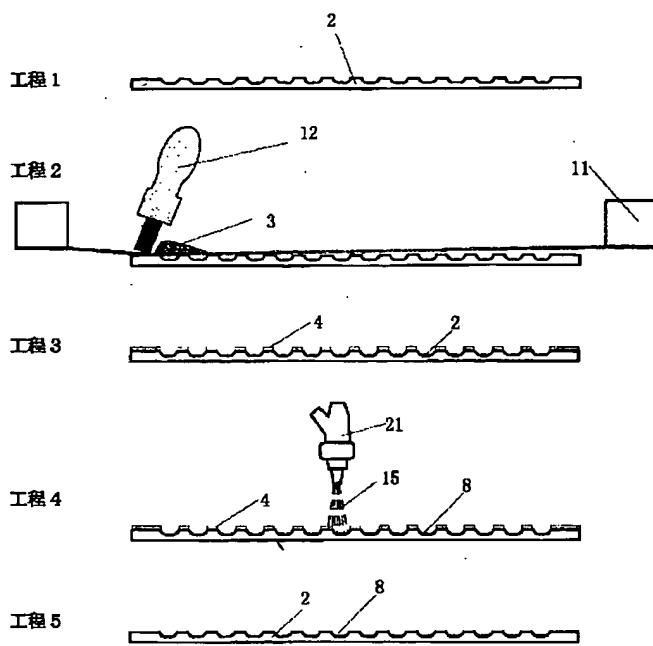
Drawing selection Drawing 1 ▼

工程1



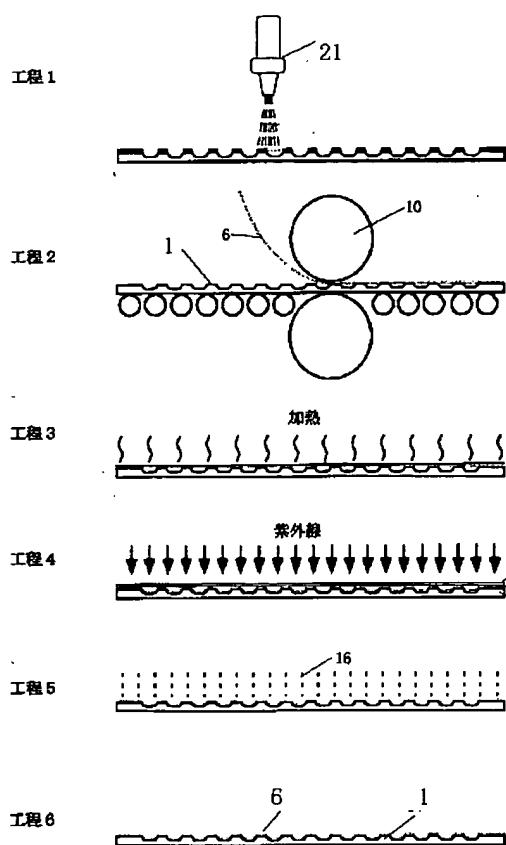
[Translation done.]

Drawing selection Drawing 2 ▼



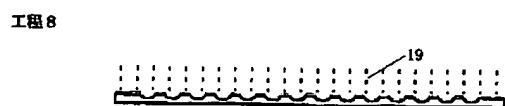
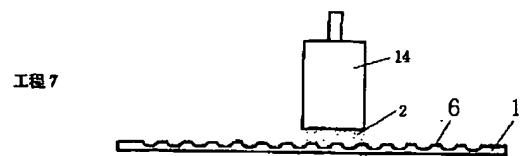
[Translation done.]

Drawing selection Drawing 3 ▼



[Translation done.]

Drawing selection Drawing 4 ▼



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-313970

(P2000-313970A)

(43)公開日 平成12年11月14日(2000.11.14)

(51)Int.Cl.⁷
C 23 C 24/04

識別記号

F I
C 23 C 24/04

テマコト^{*}(参考)
4 K 0 4 4

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-123043

(22)出願日 平成11年4月28日(1999.4.28)

(71)出願人 000154129
株式会社不二製作所
東京都江戸川区松江5丁目2番24号
(72)発明者 間瀬 恵二
東京都江戸川区西葛西7-7-7
(72)発明者 神田 真治
愛知県名古屋市名東区猪高町大字猪子石原
字北川原900-10市営天神下荘TB-204
(74)代理人 100081695
弁理士 小倉 正明
F ターム(参考) 4K044 AA01 AA11 AA16 BA12 BA18
BA19 CA23 CA29 CA51

(54)【発明の名称】セラミック薄膜層の形成方法

(57)【課題】

【課題】安全に簡単なプロセスで基板を連続加工できる
10 μm以下の薄いセラミック層を形成する薄膜層の形
成方法を提供する。

【解決手段】金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金
属硼化物、金属硫化物等のセラミックの粒径が100 nm
以下の超微粉末を風速が20 m/sec以上の圧縮気体との
混合流体として噴射することにより、金属、セラミッ
ク、ガラス、シリコンウェハー、水晶、化合物半導体、
プラスチック等の表面へ膜厚が10 μm以下のセラミック
薄膜層を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属硼化物、金属硫化物等のセラミックの粒径が100nm以下の超微粉末を風速が20m/sec以上の圧縮気体との混合流体として噴射することにより、金属、セラミック、ガラス、シリコンウェハー、水晶、化合物半導体、プラスチック等の表面へ前記セラミックを膜厚が10μm以下で付着させることを特徴とするセラミック薄膜層の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は半導体、ディスプレイ、太陽電池等の製作や金属等の表面硬化の目的で行われてきた絶縁層、誘電体層、半導体層、透明導電層、耐摩耗性皮膜層に使用されるセラミックの薄膜層の形成に関し、より詳細には金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属硼化物、金属硫化物等のセラミックの粒径が100nm以下の超微粉末を圧縮気体との混合流体として噴射することにより、金属、セラミック、ガラス、シリコンウェハー、水晶、化合物半導体、プラスチック等の表面へ膜厚が10μm以下のセラミック薄膜層を形成する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、絶縁層、誘電体層、半導体層、透明導電層、耐摩耗性皮膜層等の薄膜層を形成する方法として一般にPVDと呼ばれる物理的気相成長法と、CVDと呼ばれる化学的気相成長法がある。PVD法には真空蒸着、分子線エピタキシー、イオンプレーティング、スパッタ蒸着がある。真空蒸着は真空中で蒸着源を熱的に蒸発、昇華させて蒸着粒子を作り、基板へ蒸着粒子を輸送し、基板上に蒸着粒子を付着、堆積させて薄膜を形成させる。分子線エピタキシー(エピタキシャル)は超高真空中で、クヌーセンセルなどからの分子線源から発せられた原材料の分子線を基板表面に到達させて膜形成を行う。イオンプレーティングは生成した蒸着粒子の一部をイオン化して加速し、真空中に置かれた基板に蒸着粒子とそのイオンを照射して、基板上に薄膜を形成させる。スパッタ蒸着は高エネルギーの粒子をターゲットに照射した時に、ターゲットから放出されるターゲット構成原子を基板上に輸送して薄膜形成を行う。

【0003】CVD法には、熱CVDとプラズマCVDがある。熱CVDはガスで供給される薄膜構成材料に対して熱エネルギーにより適当な温度に加温された基板表面あるいは気相中で原料ガスを熱分解して分解生成物や化学反応により薄膜を形成する。プラズマCVDは一定の圧力の原料ガスを放電しプラズマ状態になると化学的に活性なイオンやラジカルが生成し、この活性な粒子により基板表面での化学反応が促進して薄膜を形成する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】真空蒸着、分子線エビ

タキシー、イオンプレーティング、スパッタ蒸着などのPVD法では高真空中で行われるため高耐真空装置内で加熱等の作業が行われており、装置が高価になることと、被加工物たる基板を前記真空加工装置へ連続搬送し、加工をすることが難しい。また大型の基板を加工するときには前記装置内を完全に真空にするまで長時間を要し、生産性が落ちる欠点がある。

【0005】CVD法ではガスを使用して薄膜形成を行うため外部と完全に遮断する必要がある。そのためPVD

10 と同じように基板を連続して加工装置内へ搬送することが困難となる。また使用するガスも毒性のあるものがあり、あるいは非常に発火しやすいものを使用する点で、ガスの管理が煩雑となる。

【0006】そこで、比較的簡単なプロセスで基板を安全に連続加工できる薄膜層を形成する方法の開発が望まれていた。

【0007】

【課題を解決するための手段】真空装置を使用しないで10μm以下の薄いセラミック層を形成する方法として、本願発明は金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属硼化物、金属硫化物等のセラミックの粒径が100nm以下の超微粉末を風速が20m/sec以上の圧縮気体との混合流体として噴射することにより、金属、セラミック、ガラス、シリコンウェハー、水晶、化合物半導体、プラスチック等の表面へ膜厚が10μm以下のセラミック薄膜層を形成させる方法に関する。

【0008】一般的に、粒子間の付着力及び、粒子と基材との付着力としては、液架橋力とファンデルワース力と静電気力があり、それらが複合して付着が行われる。

20 30 粒子径が小さくなればなるほど表面積が大きくなり、それにともない表面エネルギーも大きくなる。また一般的に100nm以下の超微粒子は、超微粒子同士の融着が、大きな粒径のものと比較すると、低温で開始する。粒子が圧縮気体にて噴射され基板に衝突したときの衝撃により圧縮応力および剪断応力が生じ、同時に発熱がおこる。

【0009】この衝撃力と発熱により、付着がおこるが、粒子径が小さいほうが、表面エネルギーが大きく、低温で融着するため、基材に対する付着力が高く粒子間同士の衝撃による付着力も高くなる。

【0010】実際にテストをしたところ100nm以下、好ましくは50nm以下の粒径のセラミック基材やセラミックの粒子同士の付着による結合力が非常に高くなることがわかった。

【0011】使用装置としては、噴射装置のみで真空装置など大がかりな装置は必要でなく、粉末で加工するためガスの管理も必要ない。また加工工程として連続搬送及び連続加工により、大型の被加工物表面に10μm以下のセラミック層を形成することが容易に行える。

【0012】

【発明の実施の形態】セラミック微粉末を用いて薄膜層を形成するための装置としては、既知のサンドブラスト装置を使用して、図1の工程1のようにセラミックの超微粉末を圧縮気体との混合流体として被加工物1に噴射し、被加工物1に衝突したときの衝撃力により基材に付着し、さらに粒子同士が付着し、膜厚が10μm以下のセラミック層8を形成する。

【0013】サンドブラスト装置としては、ノズルの内部でエゼクター現象を利用してセラミックの超微粉末をノズルに引き込み噴射する既知のサクション式あるいは、前記超微粉末に圧力をかけて噴射する直圧式ブラスト装置を用いることができる。

【0014】下記の条件にて粒子径の違いによるセラミック粉末の付着性のテストを行った。

【0015】

使用装置：不二製作所製SC-4S型

使用ノズル：サクション式φ7mmノズル

加工圧力：4kg/cm²

ノズル距離：80mm

ガラス基板サイズ：150mm×150mm 厚さ：3mm

テストしたセラミック：TiO₂, ZnO, BaTiO₃, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, ZrO₂

平均粒径20～100nm, 110～150nm, 1μmのセラミックにて噴射テストを行い、カッターにより薄膜層から基材に達する幅1mmの線を縦横11本づつ交叉して引き、薄膜層上から15mmのセロハンテープを貼着して一気に剥離する付着強度テストを行ったところ、平均粒径20～100nmで全く剥離は無く、強力に付着していることがわかった。

【0016】セラミック粒子の形成方法として細分化法と生長法があり、細分化法は粗粒子から粉碎により得る方法であるが、粒径が1μm以下になると効率良く微粒子を得るのは困難となる。生長法ではイオン、原子、分子から核生成と成長の2つの過程により粒子を作る方法であり、粒径が1μm以下の超微粒子を容易に得ることができる。そのため超微粒子を得る方法としては生長法が用いられる。生長法はさらに液相法と気相法に分類される。

【0017】気相法は成分蒸気の凝縮や気体成分の化学反応によって各種形態の固体を析出する。

【0018】準備されるセラミックの超微粉としてSi₃N₄, TiN, ZrN, VN, AlN, BN, NbN, TaN, Zr₃N₄, SiC, TiC, TaC, NbC, Mo₂C, WC, ZrC, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, ZrO₂, NiO, CoO, SnO₂, Nb₂O₅, MoO₃, WO₃, B₂O₃, V₂O₅, ZnO, Cr₂O₃, NiFe₂O₄, HfO₂, HfO₃, ThO₂, Y₂O₃, Dy₂O₃, Yb₂O₃, MgO, ITOがある。

【0019】液相法は金属塩溶液から微粒子を生成させる方法で沈殿法及び溶媒蒸発法に大別される。

【0020】液相法では組成の制御が容易で多成分系化合物粒子の合成や微量成分の添加が気相法に比べ容易で

ある。作成されるセラミックの超微粉としてBaTiO₃, SrTiO₃, BaZrO₃, Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃, Sr(Ti_{1-x}Zr_x)O₃, (Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃, MnFe₂O₄, CoFe₂O₄, NiFe₂O₄, ZnFe₂O₄, (Mn_{1-x}Zn_x)Fe₂O₄, Zn₂GeO₄, PbWO₄, SrAs₂O₅, BaSnO₃, SrSnO₃, PbSnO₃, CaSnO₃, MgSnO₃, SrGeO₃, PbGeO₃, SrTeO₃, Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O₃, Pb_{1-x}La_x(Zr,Ti_{1-x})_{1-x}O₃, Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃, Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃, Sr(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃, Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃, Sr(Fe_{1/3}Sb_{2/3})O₃, Ba(Fe_{1/3}Sb_{2/3})O₃, Sr(Co_{1/3}Sb_{2/3})O₃, Ba(Co_{1/3}Sb_{2/3})O₃, Sr(Ni_{1/3}S_{2/3})O₃, NiFe₂O₄, CuFe₂O₄, MgFe₂O₄(Ni_{1-x}Zn_x)Fe₂O₄, (Co_{1-x}Zn_x)Fe₂O₄, BaFe₁₂O₁₉, SrFe₁₂O₁₉, PbFe₁₂O₁₉, R₃Fe₅O₁₂(R=Sm, Gd, Y, Eu, Tb), Tb₃Al₅O₁₂, R₃Gd₅O₁₂(R=Sm, Gd, Y, Er), RFe₃(R=Sm, Y, La, Nb, Gd, Tb), LaAl₁₀O₉, NbAl₁₀O₉, R₄Al₂O₉(R=Sm, Eu, Gd, Tb), Co₃As₂O₈, (Ba_xSr_{1-x})Nb₂O₆, PZT, GeO₂, PbO, As₂O₃, Sb₂O₅, Bi₂O₃, TeO₂, CuO, ZnO, TiO₂, ZrO₂, Mn₂O₃, Fe₂O₃, CoAl₂O₄, Cu₂Cr₂O₇, PbCrO₄, CoFe₂O₄, MgFe₂O₄, (Mg, Mn)Fe₂O₄, MnFe₂O₄, (Mn, Zn)Fe₂O₄, (Ni, Zn)Fe₂O₄, ZnFe₂O₄などがある。

【0021】これらの気相法及び液相法で作成された粒径が100nm以下好ましくは50nm以下の金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属硼化物、金属硫化物等のセラミックの粒径が100nm以下の超微粉末を圧縮気体にて噴射することにより、金属、セラミック、ガラス、シリコンウェハー、水晶、化合物半導体、プラスチック等の表面へセラミックを付着させることにより膜厚が10μm以下のセラミック薄膜層を形成する。

【0022】実施例1

酸化亜鉛薄膜層の形成

図1のように平均粒径20nmの酸化亜鉛粉末（セラミック超微粉末15）をシリコンウェハー（被加工物1）に下記の条件にて高圧圧縮空気との混合流体として噴射し、膜厚1μmの酸化亜鉛層を形成させた。

【0023】付着加工条件

使用装置：不二製作所製SCM-1ADE-401型

噴射圧力：5kg/cm²

ノズル距離：80mm

ノズルチップ径：7mm

実施例2

プラズマディスプレイの背面板に輝度をあげるための反射層形成及び、アドレス電極の保護層の形成を目的として隔壁の周りに酸化チタン層を形成する。

【0024】ガラス基板にサンドブラスト用感光性ドライフィルムによりバーニングを行い、マスキングを形成後、サンドブラストによりガラス基板を加工して深さ120μmピッチ220μm隔壁幅50μmのプラズマディスプレイ用隔壁を形成後ニッケルのアドレス電極を形成した。

【0025】すなわち、図3及び図4に示すように、工程1にて200mm×300mmで厚み3mmのソーダガラス

上の中心に $150\text{mm} \times 250\text{mm}$ 内に $170\mu\text{m}$ 幅で深さ $120\mu\text{m}$ の溝をピッチ $220\mu\text{m}$ で全面加工して溝加工したガラス板を形成する。

【0026】この加工したガラス基板上に工程2でドライフィルムラミネータ10によりドライフィルム6をラミネート後、工程3で 100°C に加熱してドライフィルムを軟化させ前記溝の中にもドライフィルムを密着させた。

【0027】次に工程4で平行光線で溝の中心部 $80\mu\text{m}$ のみ紫外線があたらないようなパターンのガラスマスク18を載置して紫外線露光を行った。

【0028】工程5で炭酸ナトリウム0.3%水溶液16にて現像を行い、溝の中心部のみドライフィルムが無い状態にドライフィルムのバーニングを行った。

【0029】サクション圧力 5kg/cm^2 、圧送圧力 2kg/cm^2 にて不二製作所製ハイパーソノズルを使用して平均粒径 $15\mu\text{m}$ の錫のビーズ（低融点金属粉末）を噴射幅 $80\mu\text{m}$ で厚み約 $1\mu\text{m}$ の錫の膜を溝の中に形成する。

【0030】工程8～工程10において、剥離液19にて前記ドライフィルムを剥離後、工程10にてバーニングされた錫（低融点金属）上に電気メッキを行い膜厚 $6\mu\text{m}$ のニッケル（バーニングされた耐熱性金属5）を錫上に付着させ。これによりガラスを直接加工したプラズマディスプレイの背面基板にアドレス電極を形成した。

【0031】図2に示すように、上述の工程によりアドレス電極を形成したプラズマディスプレイの背面板となるガラス基板2に対して、工程2で、このガラス基板2上にスクリーン印刷でレジスト3をベタ印刷して隔壁の上部のみレジスト層4を形成した。工程3及び4でサク*

30 * ション式ノズル21より酸化チタン（TiO₂）の粉末（平均粒径 7nm ）を噴射し膜厚 $3\mu\text{m}$ の酸化チタン層（金属化合物層8）を隔壁の内側に形成させた。

【0032】工程5でレジスト層を剥離した。

【0033】酸化チタンは白色の顔料として使用されており、放電したときの反射層となり電極の保護層としても使用できた。

【0034】

使用装置：不二製作所製SCM-5ADNH-401型
10 噴射圧力： 5kg/cm^2
ノズル距離： 80mm

【図面の簡単な説明】

【図1】セラミックの薄膜を形成させた図

【図2】プラズマディスプレイの隔壁を、ガラス板を加工して形成後に光の反射と保護層の目的で酸化チタン超微粉末を噴射する工程図

【図3】プラズマディスプレイの背面板作成でガラス板を直接サンドブラストで加工し、加工した溝に低融点金属パターンを形成後、電気メッキを行い電極を形成した工程図の工程1から工程7迄を示す。

【図4】上記工程の工程8から工程10までを示す。

【符号の説明】

1 被加工物

2 ガラス板を直接加工して隔壁を形成したプラズマディスプレイの電極入り背面板

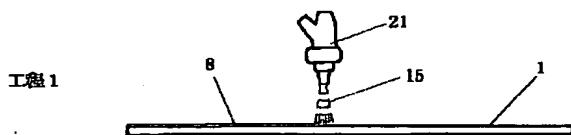
3 レジスト

4 バーニングされたレジスト

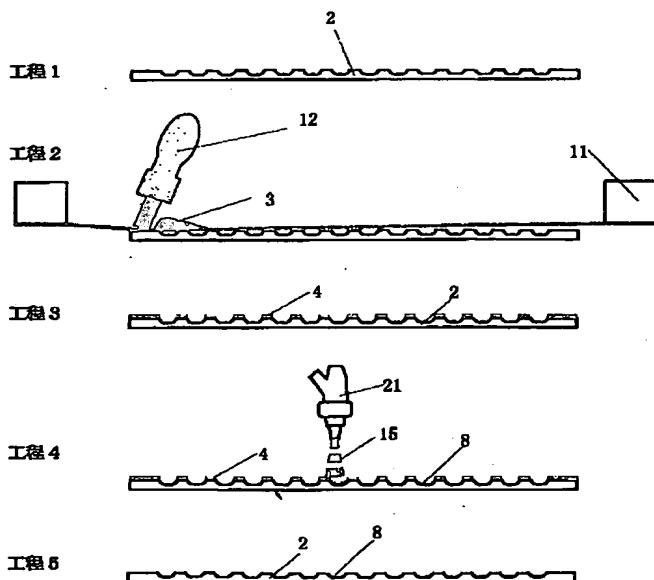
8 セラミック薄膜層

15 セラミック微粉末及び圧縮気体の混合流体

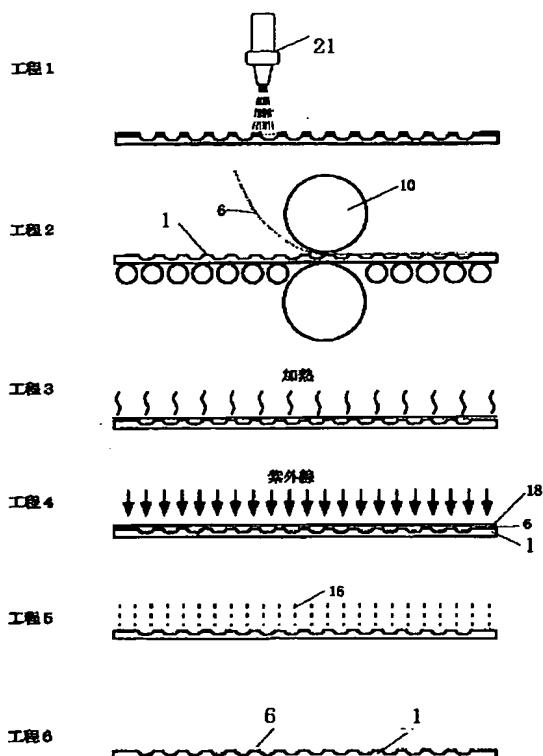
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

